

(3)

EPOXY RESIN COMPOSITION

Patent number: JP9143249
Publication date: 1997-06-03
Inventor: TAKEYAMA SHUICHI; ISAKA AKIHIRO
Applicant: YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE
Classification:
- **international:** C08G59/32; C08G59/40; C08G59/50; C08L63/00;
C09J163/00
- **european:**
Application number: JP19950305562 19951124
Priority number(s):

[Report a data error here](#)**Abstract of JP9143249**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition holding good heat resistance and water resistance and excellent in adhesivity to honeycombs.

SOLUTION: This epoxy resin composition comprises (a) an epoxy resin having a dicyclopentadiene structure, (b) an aromatic resin having a glycidylamino group, (c) an aromatic amine and (d) a carboxy-modified acrylonitrile-butadiene copolymer rubber and/or a carboxy-modified hydrogenated acrylonitrile-butadiene copolymer rubber. Therein, the rubber component (d) is preferably contained in an amount of 5-10 pts.wt.per 100 pts.wt. of the epoxy resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

Ref. 3

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-143249

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/32	N H S		C 0 8 G 59/32	N H S
59/40	N J Q		59/40	N J Q
59/50	N J A		59/50	N J A
C 0 8 L 63/00	N J W		C 0 8 L 63/00	N J W
C 0 9 J 163/00	J F K		C 0 9 J 163/00	J F K

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平7-305562	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成7年(1995)11月24日	(72)発明者	武山秀一 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者	井坂明洋 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人	弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】耐熱性、耐水性を保持しつつ、ハニカムとの接着性に優れたエポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】(a)ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、(b)グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、(c)芳香族アミン、および、(d)カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴムおよび／またはカルボキシ変性水素化アクリロニトリルブタジエンゴムを含有し、該ゴム成分(d)がエポキシ樹脂100重量部に対して5重量部以上10重量部以下であるエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂
 (b) グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂
 (c) 芳香族アミン、および、
 (d) カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴムおよび/またはカルボキシ変性水素化アクリロニトリルブタジエンゴムを含有し、該ゴム成分(d)がエポキシ樹脂100重量部に対して5重量部以上10重量部以下であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、耐水性を保持し、かつ、フローコントロール性およびハニカムとの接着性に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。さらに詳細には、特定のエポキシ樹脂、硬化剤を用い、ハニカムとプリプレグとの接着に際しコキュア性を有するエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂組成物は、耐熱性に優れた樹脂として建築、土木、自動車、航空機、電気などの様々な分野で利用されている。このようなエポキシ樹脂およびそれを用いた材料の例としては、下記の例示が挙げられる。例えば、特公平7-17732号公報では、トリシクロデカン環を有するエポキシ樹脂10~90重量%とビスフェノール型エポキシ樹脂またはノボラック型エポキシ樹脂10~40重量%とからなるエポキシ樹脂に、ジアミノキシレン等の硬化剤を配合することによって、炭素繊維との複合材料に用いるマトリックス樹脂として可撓性が向上されたことについて記載されている。特開平2-51538号公報では、グリシジルジアミノ基が結合したエポキシ樹脂とその他のエポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂に、多量のジシアソジアミド、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)を添加した複合材料について記載されているが、これは層間剥離に対する耐性を向上させたものである。特開平2-14213号公報では、プロム化ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂とビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂に芳香族ジアミンを加えることによって耐熱性を維持しつつ韌性の高い複合材料のマトリックス樹脂が得られることが記載されている。特開平5-239317号公報では、ビスフェノール型等のエポキシ樹脂に固形ゴムを加えた樹脂組成物で、振動周波数0.02Hzと2Hzで測定した粘度が特定の関係を有する組成物が記載されている。

【0003】しかし、例えば、航空機に用いるプリプレグ用の樹脂としてこれらのエポキシ樹脂を用いた場合、樹脂系のハニカムの蜂の巣状の構造を有する断面にプリプレグの平面を接合して硬化させる際、これら従来技術のエポキシ樹脂を使用すると、樹脂の粘度が低すぎてプリ

リプレグから流出して出てしまい、また、そのプリプレグとハニカムとの接着が不十分で耐水性がなかったり、ハニカム材料とプリプレグが剥離したりする場合が見られる。また、ゴム成分の量が多ければ、プリプレグ製造において溶剤を使用して希釀等を行わなければならず、その場合プリプレグに余分な溶剤が残りボイドを生じたりし、また無溶剤で製造しようとすれば、粘度が高過ぎて製造が困難である場合も見られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上述の問題を解決するために、耐熱性、耐水性に優れたプリプレグ用のマトリックス樹脂であり、しかもハニカム材料との接着性にも優れたエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ね、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂とグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、硬化剤、およびアクリロニトリルブタジエンゴムおよび/または水素化アクリロニトリルブタジエンゴム、かつそれらのカルボキシル基導入体を含有するエポキシ樹脂組成物が、プリプレグ用のマトリックス樹脂として耐熱性、耐水性に優れ、かつハニカムとの接着性も満足する優れた組成物であることを知見し、本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は、(a) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、(b) グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、(c) 芳香族アミン、および、(d) カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴムおよび/またはカルボキシ変性水素化アクリロニトリルブタジエンゴムを含有し、該ゴム成分(d)がエポキシ樹脂100重量部に対して5重量部以上10重量部以下であるエポキシ樹脂組成物を提供する。

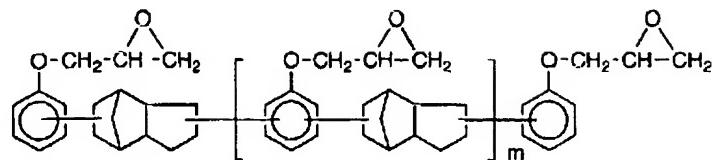
【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(a)は、分子内にジシクロペンタジエン骨格を少なくとも1個以上有するエポキシ樹脂であれば、いずれでもよい。一種類単独で用いても、二種類以上を併用してもよい。

【0008】エポキシ樹脂(a)としては、例えば、下記式(1)で表されるトリシクロ[5、2、1、0^{2,6}]デカン環を有するエポキシ樹脂(以下、ジシクロペンタジエン誘導体と称する。)が挙げられる。これらのジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、例えば、ジシクロペンタジエンとメタクレゾール等のクレゾール類やフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる公知の製造方法によって得ることができる。具体的にはダウ・ケミカル社製のTAC

TIX-556等の市販品を使用することができる。

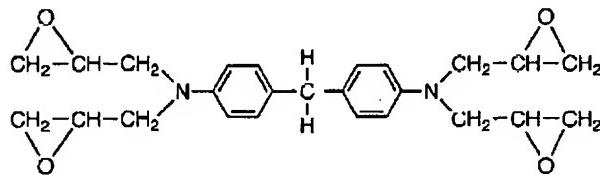
【0009】



(式中、mは、0~15の整数を示す。)

【0010】本発明に用いるグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂(b)は、分子内にグリシジルアミノ基を少なくとも1個有する芳香族エポキシ樹脂であればよく、特に限定されない。一種類単独で用いても、二種類以上を併用してもよい。

【0011】エポキシ樹脂(b)としては、例えば、下記式(2)で表されるN,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、トリグリシジル-p-アミノ



... (2)

【0013】ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(a)とグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂(b)との配合比は、全エポキシ樹脂に対して、エポキシ樹脂(a)が25重量%以上、エポキシ樹脂(b)が30重量%以上である事が、耐水性・耐熱性のバランスをとる上で好ましい。

【0014】本発明のエポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂中には、上述のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(a)およびグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂(b)が合計量で55重量%以上85重量%未満、60~75重量%であるのが好ましい。55重量%以上であるのが耐水性の点で好ましく、85重量%未満であるのが耐熱性の点で好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂として上述のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(a)と、グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂(b)とを含有しないと耐熱性、耐水性を保持すること

【化1】

... (1)
フェノール、N,N-ジグリシジルアニリン等が挙げられる。これらのグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂は、例えば、原料となるアミン類に触媒量の水の存在下でエピクロロヒドリンと反応させる公知の製造方法によって得ることができる。具体的には、住友化学社製のELM-434、三菱ガス化学社製のTETRAD-X等の市販品を使用することが出来る。

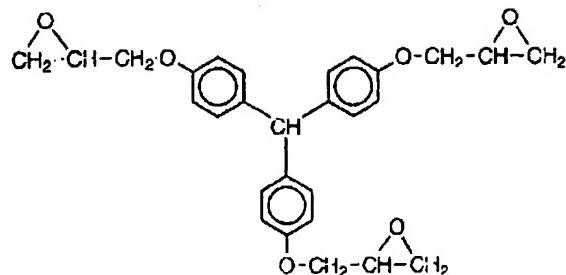
【0012】

【化2】

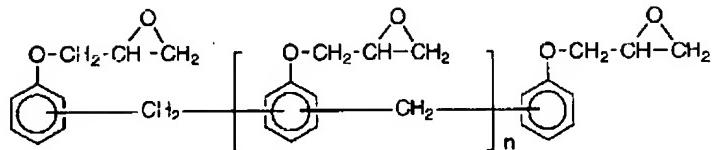
が難しい。

【0015】さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、上述のエポキシ樹脂(a)およびエポキシ樹脂(b)の必須成分以外にその他のエポキシ樹脂(e)として、一般的エポキシ樹脂組成物に用いられる汎用のエポキシ樹脂を15~45重量%、好ましくは25~40重量%含有することが、耐熱性と耐水性を維持し、適度な粘性を得る上で好ましい。このようなその他のエポキシ樹脂(e)の例は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などが挙げられ、一種類単独で用いても、二種類以上を併用して用いてもよい。例えば、下記式(3)および(4)で表されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【化3】



... (3)



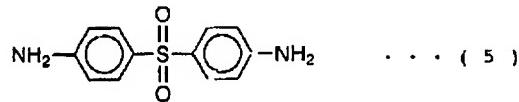
... (4)

具体例としては、ダウ・ケミカル社製のTACTIX-742、油化シェル化学社製のEP-154等の市販品を使用することが可能である。

【0016】本発明に用いる芳香族アミン(c)には、耐熱性付与の点から、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)が含まれることが必要である。芳香族アミン(c)は、下記式(5)の、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)と他の芳香族アミンの混合物でもよい。DDSの量は、全アミン中50%以上、より好ましくは80%以上である。他の芳香族アミンは、エポキシ樹脂硬化剤として用いられる芳香族アミンであれば特に限定されるものではないが、具体的には、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルエーテル(DPE)、ビスマリリン等が挙げられ、この中から一種類又は二種類以上のものが選ばれる。芳香族アミン(c)以外の硬化剤としてジシアンジアミド(DICY)、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(DCMU-99)、またはイミダゾール化合物等を併用してもよい。その理由は硬化速度の調整のためである。

【0017】

【化4】



... (5)

【0018】本発明に用いる芳香族アミン(c)の含有量は、エポキシ樹脂との当量比が芳香族アミンの活性水素当量/エポキシ当量=0.6~1.2、特に0.7~

1.0であることが、耐熱性を発現する上で好ましい。

【0019】本発明に用いるゴム成分(d)は、エポキシ樹脂あるいは、硬化剤と反応しうる官能基、特に、カ

ルボキシル基を有するカルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴムおよび/またはカルボキシ変性水素化アクリロニトリルブタジエンゴム(d)(以下、カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴムと記載する)である。ゴム成分(d)は、水素化されていないもの、水素化されたものいずれか一方または両方を用いてもよいが、水素化されたものを用いると組成物の耐候性、耐熱性、耐水劣化性が良い。カルボキシ変性体はカルボキシル基を有することにより、エポキシ樹脂あるいは、硬化剤と容易に反応しうる。本発明で用いるカルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)は一種類でも、二種類以上の混合物でもよい。さらに、該カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴムは、ニトリル量が20重量%~40重量%でカルボキシ量が0.5重量%~6重量%であるカルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴムであることが好ましい。図1は後で詳述する実施例1で用いたエポキシ樹脂((a)+(b)+(e))と、表2で示すようにカルボキシ量とニトリル量を変えたアクリロニトリルブタジエンゴム(d)を実施例1の比率で混練して組成物とし、目視によりその相溶性を観察した結果を示したものであるが、カルボキシ量とニトリル量の組合せは、図1において、x=カルボキシ量(重量%)かつy=ニトリル量(重量%)である場合、y≥-1、3x+3.5かつ0.5≤x≤6かつ2.5≤y≤4.0の範囲に含まれるカルボキシ量とニトリル量の組合せであることが特に好ましい。またカルボキシ量が0.5重量%未満では図1の曲線のとおり急激に相溶性が低下することがわかる。

【0020】カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)の含有率は、本発明のエポキシ樹脂組成物中、エポキシ樹脂100重量部に対して5重

量部以上10重量部以下であり、好みくは5~8重量部である。後に述べる図2に示すとおり、カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)の含有率がエポキシ樹脂100重量部に対して5重量部未満では硬化中の最低粘度が低すぎて組成物がたれやすく、10重量部超では粘度が高すぎて実用に適さない。

【0021】本発明のエポキシ樹脂組成物には、必須成分として、エポキシ樹脂(a)、エポキシ樹脂(b)、芳香族アミン(c)、カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)が含有されるが、本発明の硬化を損なわない範囲で、必要に応じてこの他に上述のその他のエポキシ樹脂(e)や、他の硬化剤、イミダゾール化合物、充填剤、老化防止剤、溶剤等の各種の添加剤を含有してもよい。

【0022】充填剤としては、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、水酸化アルミニウムが例示される。老化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系などが例示される。溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)等が例示される。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(a)および(b)、芳香族アミン(c)、カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)、さらに必要に応じて充填剤等の原料を、主剤と硬化剤を同時にダルトン型混合機、ペイントロール、らいかい機等を用いて、常法により混合することで製造される。特に(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム成分を混合する時は、溶剤に溶解して混合してもよいし、ペイントロールにて混合してもよいが、いずれもエポキシ樹脂によく分散している事が必要である。

【0024】この硬化時の最低粘度について検討するために、後に詳述する表1記載の実施例で示す条件で、エポキシ樹脂((a)+(b)+(e))100重量部に対して、カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)含有量を3重量部から15重量部まで変化させた組成物を製造した。得られた組成物について、硬化過程の粘度を測定し、図2に示した。図2からカルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)を含むエポキシ樹脂組成物のカルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム含有量と粘度の関係がわかり、カルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴム(d)がある一定値以上含有すると組成物は適当な最低粘度を示すので、耐水性および接着時のフィレットの形成性が向上することがわかる。これによって得られる本発明のエポキシ樹脂組成物は、使用する際に混合した場合、最低粘度が、10~1000ポイズ、特に70~300ポイズを示すのが好みい。

【0025】得られる硬化物は、耐熱性、耐水性に加え

て、プリプレグとハニカムとの接着性に優れているので、本発明のエポキシ樹脂組成物は、接着剤、プリプレグ用のマトリックス樹脂組成物等として有用である。

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物をプリプレグ用のマトリックス樹脂組成物として用いた例を以下に説明する。本発明のプリプレグは、炭素繊維、ケブラー等のアラミド繊維、ガラス繊維等の繊維織布、または、それらの一方向繊維に本発明のエポキシ樹脂組成物を含浸させるか、または、樹脂を含浸させた織布を複数積層することによって製造される。含浸させる際には、溶剤を使用するウェット法でも、無溶剤法であるホットメルト法のいずれの方法を用いてもよい。ウェット法でプリプレグの製造を行う場合は、本発明のエポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解させ、ワニスを調整してから含浸させる。ワニス調整時に使用する溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、または、メチルエチルケトン(MEK)等のケトン類の溶剤が好ましく、これらの溶剤に溶解させ、本発明のエポキシ樹脂組成物を含有するワニスを調整してから織布に含浸させてもよい。溶剤の添加量が、エポキシ樹脂組成物100重量部に対して、100~200重量部であるのが、乾燥工程の最適化を行うのに好みい。

【0027】本発明の組成物をマトリックス樹脂とするプリプレグに用いる繊維織布としては、炭素繊維、ケブラー等のアラミド繊維、ガラス繊維等の繊維織布および、それらの一方向繊維(長繊維)等が挙げられる。具体例としては、(株)東レ社製のカーボン繊維T-300、東邦レーヨン社製のカーボン繊維HTAグレード等が挙げられ、繊維目付量は、140~200g/m²であるのが好みい。本発明の組成物をマトリックス樹脂とするプリプレグは、上述の本発明のエポキシ樹脂を溶媒なしで、または溶媒を使ってワニスとして炭素繊維の織布に含浸させてなるプリプレグであるのが好みい。このようなプリプレグはUD(ユニダイレクト)マシン等の装置を用いて製造することが出来る。含浸させたエポキシ樹脂組成物の含有率は、プリプレグ中30~50重量%、特に、35~45重量%であるのが好みい。

【0028】さらに、本発明の組成物はプリプレグのマトリックス樹脂であるとともにハニカムとの接着剤ともなりうる。したがって、プリプレグをそのまま適用すればハニカムとの間に別の接着剤を用いなくともよい。ハニカムの材質は、樹脂系、紙等の、非金属のハニカムであれば、どのような組成のものを用いてもよいが、例えば、ノーメックスにフェノール樹脂を含浸させたノーメックスハニカムが航空機への応用を考えた場合に最も好みい。ハニカムの蜂の巣状の構造体の六角柱の大きさは、各種のものが使用可能であるが、ハニカムのセルサイズの長さが1/8~3/8インチのものを用いるのが、強度、軽量化の点で好みい。

【0029】このことは、本発明の組成物を用いてプリプレグを作成しプリプレグそのものの硬化とハニカムとの接着を同時に行ういわゆるコキュア成形を行うことができることを意味する。図5および図6に、プリプレグとハニカムとの接着させた構造体の例を示し、プリプレグとハニカムとの接着方法について説明する。図5は、構造体1の斜視図である。図6は、構造体1をハニカム11の角柱の側面と平行に切断した断面図である。図6のa部は、従来のマトリックス樹脂で形成したプリプレグを用いた構造体、b部は、本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂としたプリプレグを用いた構造体を示す。図5に示すとおり、構造体1は、プリプレグ10とハニカム11とを接着させて得られるが、蜂の巣状の構造を示すハニカムの末端12の一方または両方の端面に本発明の組成物をマトリックス樹脂としたプリプレグ10を接合し、両端から圧着しながらオートクレーブ等で加熱硬化させることによって作製される。

【0030】しかし加熱硬化の際に、プリプレグ10とハニカム11とを均等に圧着しても、従来の組成物を用いると図6のa部に示されるとおり、エポキシ樹脂組成物が全て下面部13'に落ちて上面部13にフィレットが形成されなかったり、部分的にプリプレグ10とハニカム11との接着面に隙間が生じる場合がある。これに対して、図6のb部に示されるとおり、本発明の組成物では、カルボキシ変性（水素化）アクリロニトリルブタジエンゴム（d）を含有することにより、エポキシ樹脂組成物に適当な粘度が付与され、良好なフィレット14が形成される。このため、従来はハニカムとプリプレグとの接着が不完全であったが、本発明の組成物は粘度範囲が適切なので接着が完全に行われ、しかもプリプレグからエポキシ樹脂組成物が流れ出しすぎて樹脂成分がプリプレグ中からなくなることなく、プリプレグに適量のエポキシ樹脂組成物が存在することが出来る。したがって、フィレット14の適切な形状を維持しながら硬化を完了することができる。また、下面においても、粘度が一度低下したときに表面張力によってフィレット14'が形成され組成物が適度に保持されて硬化を完了することが出来る。ここでフィレットとは、プリプレグとハニカムとを接合、硬化させる際に、プリプレグとハニカムとの間に形成される樹脂層の形状を指す。（図2の1-4、14'）

【0031】したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘度は、コキュア性を持たせるのに十分に制御することができるるので、本発明による構造体はエポキシ樹脂の耐熱性を損なうことなく、従来よりも耐水性およびプリプレグとハニカムとの接着性に優れている。

【0032】ハニカムとプリプレグとを接着させる際の硬化条件は、2~5°C/分、加圧2.5~4.0 kg/cm²で、150~185°Cまで昇温させた後、150~185°Cで1~2時間維持し、その後2~5°C/分で

室温まで降下させる等の方法が好ましい。得られるプリプレグとハニカムとの構造体は、耐熱性、耐水性に優れ、かつ、プリプレグとハニカムとの接着も十分であるので、航空機、自動車等の部材として有用である。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】（実施例1~7、比較例1~9）

（1）エポキシ樹脂組成物

下記表1に示す割合で、原料成分を混合し、または、ペイントロールを一部使用して、各種のエポキシ樹脂組成物を製造した。

【0035】（2）評価

（1）で製造したエポキシ樹脂組成物それぞれについて、下記の評価を行い、結果を下記表1に示した。別に実施例、比較例で製造した組成物のニトリル量、カルボキシ量に対する耐水試験後のガラス転移点（Tg）を測定した結果をそれぞれ図3および図4に示した。

【0036】（i）粘度

各組成物を、ダイナミックメカニカルアナライザー（動的粘弹性測定装置；DMA）を用い、パラレルプレート法によって（プレート直径50mm）、昇温速度2°C/分、周波数10rad/sで測定し、硬化時の最低粘度を測定した。

【0037】（ii）ガラス転移点（Tg）

各組成物をハニカムとプリプレグを接着させる時と同様の条件で、2°C/分で昇温させて180°Cで2時間硬化させてえられた硬化物を、5×5×15mmの棒状に切り出したサンプルを、サーモメカニカルアナライザー（TMA）のペネトレーション法を用い昇温速度10°C/分かつ荷重100gの条件で測定して得られたカーブの変曲点をTgとした。

【0038】（iii）耐水試験後のガラス転移点（Tg）

180°C、2時間で硬化させた硬化物を93°Cの温水中に14日間浸漬し、取り出した後、ただちにTMAによるペネトレーション用でガラス転移点（Tg）を測定した（測定条件は上述のとおり）。この測定においてガラス転移点が165°C未満であると耐水後の使用に適さない。

【0039】（iv）プリプレグ成形性

横浜ゴム（株）製のUDマシーンを用い、炭素繊維（東レT-300）（繊維目付量140g/m²）に下記表1の組成の組成物を38%含浸させてカーボンプリプレグを作製し、マシーンにおける組成物の含浸性、フロー性に問題がなく、プリプレグが作製できる場合を「○」と評価し、粘度が高く含浸できない場合を「×」と評価した。

【0040】（v）フィレット形成性

上記（iv）で作製したプリプレグを、昭和飛行機社製のノーメックスハニカムの蜂の巣状の模様を呈する両方の

断面と接合させ、バキュームパック法でプレアッシーした後、オートクレーブで昇温速度2°C/分、成形圧力3 kg/cm²で180°Cまで昇温し、その後180°Cで2時間保持し試験片を得た。得られた試験片をハニカムの角柱に平行に切断し、ハニカムの両端上下に200μm以上のフィレットが形成されている場合を「○」と評

価し、フィレットが形成されていないか又は、下面のみに偏ってフィレットがある場合を「×」と評価した。結果を下記表1に示す。

【0041】

【表1】

表1

		実施例							比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
エ ボ キ シ 樹 脂	(b)グリジルアミン型 ELM-434 (a)ジシクロペンタジエン型 TACTIX-556 (c)他のエポキシ TACTIX-742 EP-154 ELA-128	50 25 20 5	50 25 20 5	50 25 22 13	50 25 20 5	50 25 20 5	50 25 20 5	50 25 20 5	50 25 20 5	50 25 20 5							
硬 化 剤	DDS DICY DCMU-99	31 2 0.5	31 2 0.5	31 2 0.5	31 2 0.5	31 2 0.5	31 2 0.5										
ア クブ リタ ロジ ニエ トン リゴ ルル	ゼットボール 1072 DN631 ゼットボール 2220 ゼットボール DN101 ゼットボール 1020 ゼットボール 0020	10 10 10	10 2 0.5	5 2 0.5	7 2 0.5	7 2 0.5	10 10 10						添加無し	10 2 0.5	3 2 0.5	15 2 0.5	
評 価 結 果	ガラス転移点(Tg) 耐水試験後の ガラス転移点(Tg) 樹脂の最低粘度(Poise) プリプレグ成形性 フィレット成形性	200 184 70 ○ ○	190 181 25 ○ ○	183 170 30 ○ ○	201 185 11 ○ ○	196 175 12 ○ ○	200 175 27 ○ ○	198 180 35 ○ ○	192 160 25 ○ ○	208 164 60 ○ ○	190 155 28 ○ ○	220 197 5 ○ ○	180 150 100 ○ ○	201 190 5 ○ ○	200 192 5 ○ ○	190 163 110 ○ ○	192 164 105 ○ ○

【0042】注) 表中、各成分の量は、重量部を示す。また、表中のエポキシ樹脂と硬化剤は以下のとおりである。

ELM-434：住友化学社製の上述の式(2)で示されるグリジルアミン型エポキシ樹脂(エポキシ当量120)

TACTIX-556：ダウ・ケミカル社製の上述の式(2)で示されるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(エポキシ当量230)

TACTIX-742：ダウ・ケミカル社製のトリフェニルメタントリグリジルエーテル型エポキシ樹脂(エポキシ当量160)

EP-154：油化シェル化学社製のフェノール・ノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量180)

ELA-128：住友化学社製のビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)

DDS：住友化学社製の4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

DICY：油化シェル化学社製のジシアソジアミド

DCMU-99：保土ヶ谷化学社製の3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア

【0043】表中のカルボキシ変性(水素化)アクリロニトリルブタジエンゴムは以下のとおりである。

【表2】

表 2

			ニトリル量 (重量%)	カルボキシ量 (重量%)
カルボキシ変成	アクリロニトリル ブタジエンゴム	ゼットポール 1072	27 %	5 %
	水素化アクリロニトリル ブタジエンゴム	DN-631	33 %	0.5 %
未変性	アクリロニトリル ブタジエンゴム	ゼットポール 2220	33 %	3 %
	水素化アクリロニトリル ブタジエンゴム	ゼットポール DN101	42 %	0 %
	水素化アクリロニトリル ブタジエンゴム	ゼットポール 1020	44 %	0 %
		ゼットポール 0020	49 %	0 %

【0044】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、樹脂の耐熱性、耐水性を維持しつつ硬化時に適切な粘度に制御できる。また、プリプレグとハニカムとの接着性に優れ、プリプレグ用のマトリックス樹脂として使用した場合、ハニカムとの間に十分なフィレットを形成する粘度に制御することができるので、特にハニカムと接着させるプリプレグのマトリックス樹脂組成物として有用である。本発明のエポキシ樹脂組成物によれば、プリプレグにコキュア性を持たせることができ、粘度のコントロール性が発現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】アクリロニトリルブタジエンゴムのカルボキシ量とニトリル量を変化させた際に、エポキシ樹脂に相溶性を示すカルボキシ量とニトリル量の範囲を示すグラフである。

【図2】エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂を100重量部としたときの、エポキシ樹脂組成物中のカルボキシ変性（水素化）アクリロニトリルブタジエンゴムの含有量（重量部）と、粘度の関係を示したグラフである。

【図3】エポキシ樹脂組成物の耐水試験後のガラス転移点と、該エポキシ樹脂組成物が含有するカルボキシ変性（水素化）アクリロニトリルブタジエンゴム（含有量：エポキシ樹脂100重量部に対してゴム成分10重量

部）のニトリル量との関係を示したグラフである。

【図4】エポキシ樹脂組成物の耐水試験後のガラス転移点と、該エポキシ樹脂組成物が含有するカルボキシ変性（水素化）アクリロニトリルブタジエンゴム（含有量：エポキシ樹脂100重量部に対してゴム成分10重量部）のカルボキシ量との関係を示したグラフである。

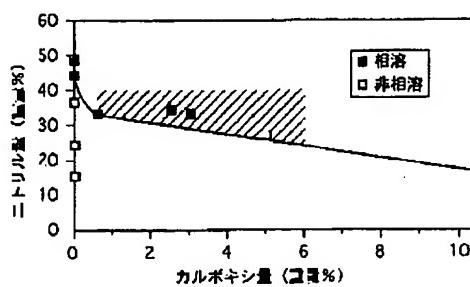
【図5】ハニカムとプリプレグよりなる構造体の斜視図である。

【図6】ハニカムとプリプレグよりなる構造体の断面図である。

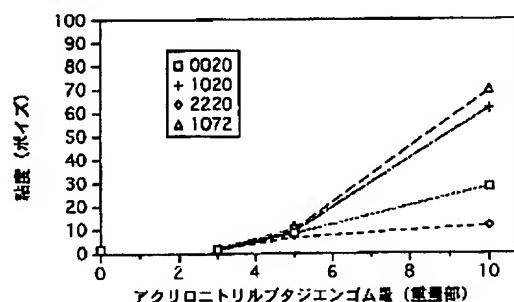
【符号の説明】

- 1 構造体
- 1 0 プリプレグ
- 1 1 ハニカム
- 1 2 端部
- 1 3 上面部
- 1 3' 下面部
- 1 4 上部フィレット
- 1 4' 下部フィレット
- a 従来のマトリックス樹脂で形成したプリプレグを用いた構造体
- b 本発明の組成物をマトリックス樹脂としたプリプレグを用いた構造体
- c セルサイズ

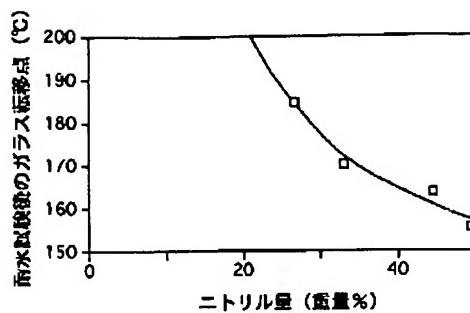
【図1】



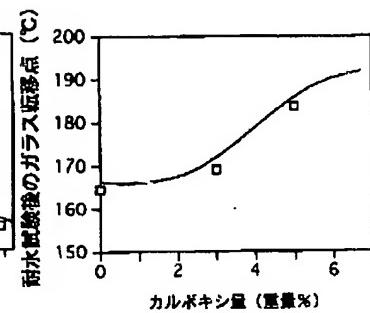
【図2】



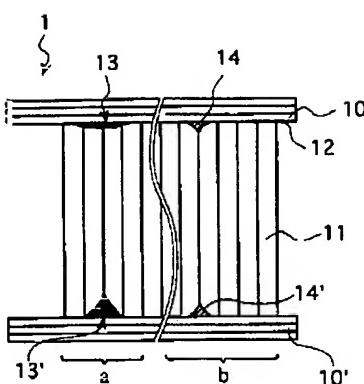
【図3】



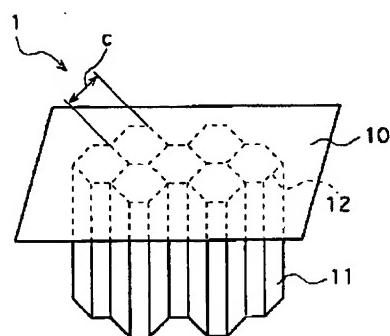
【図4】



【図6】



【図5】



BEST AVAILABLE COPY